

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/45138 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/04484
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. Dezember 2000 (15.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 60 849.0 16. Dezember 1999 (16.12.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EPCOS AG [DE/DE]: St.-Martin-Strasse 53, D-81541 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FELTZ, Adalbert

[DE/AT]: Burgeggerstrasse 50, A-8530 Deutschlandsberg (AT). GANSBERGER, Sigrid [AT/AT]: Eisteichgasse 29 a, A-8010 Graz (AT). FLORIAN, Heinz [AT/AT]: Klunkererberg 79, A-8524 Bad Gams (AT). KASTL, Harald [AT/AT]: Bad Gams 83, A-8524 Bad Gams (AT).

(74) Anwalt: EPPING HERMANN & FISCHER; Postfach 12 10 26, D-80034 München (DE).

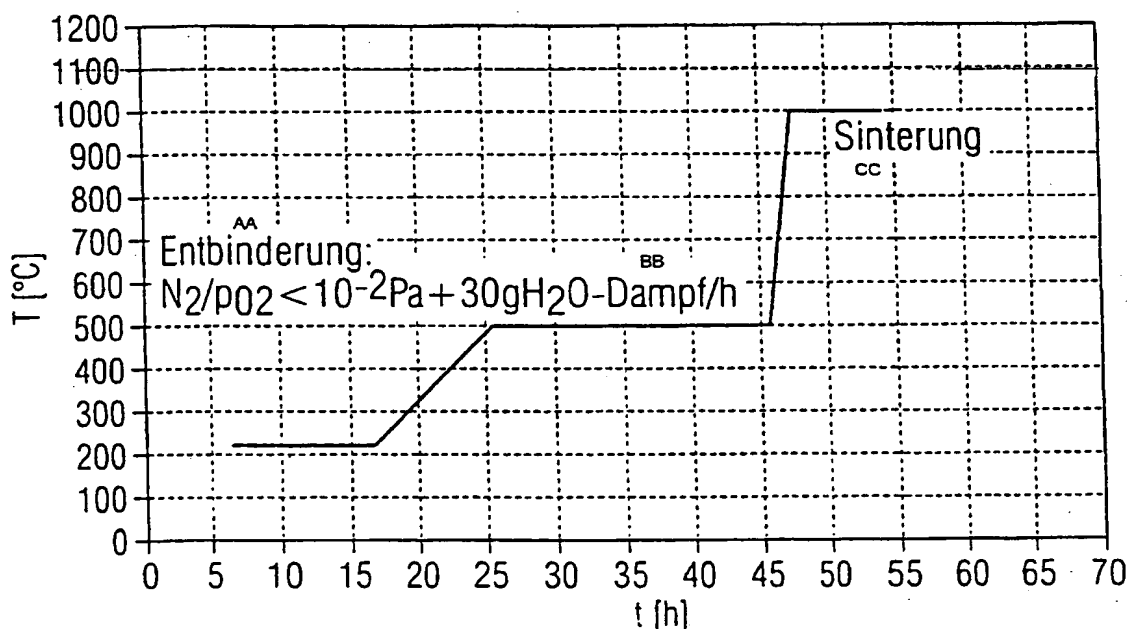
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PIEZOELECTRIC COMPONENT

(54) Bezeichnung: PIEZOELEKTRISCHES BAUELEMENT



AA...DEBINDING
BB...SINTERING
CC...H₂O VAPOUR

(57) Abstract: The invention relates to a piezoelectric component whose electrode layers contain copper. The use of copper in the electrode layers is enabled by means of binder removal process that is carried out using water vapour.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/45138 A2



curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(57) Zusammenfassung: Piezoelektrisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung. Die Erfindung betrifft ein piezoelektrisches Bauelement, dessen Elektroden-schichten Kupfer enthalten. Die Verwendung von Kupfer in den Elektroden-schichten wird durch einen Entbinderungsprozeß ermöglicht, der mittels Wasserdampf durchgeführt wird.

Beschreibung

Piezoelektrisches Bauelement

5

Die Erfindung betrifft ein piezokeramisches Bauelement mit einem Stapel aus mindestens zwei Keramiksichten und einer zwischen zwei Keramiksichten angeordneten Elektroden-schicht und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

10

Derartige piezokeramische Bauelemente umfassen demnach mehrere, insbesondere viele Schichten (Vielschichtbauelemente); sie sind zum Beispiel als Aktoren in Piezostapeln (Piezostacks) nutzbar, indem durch Spannungsansteuerung eine

15 trägheitsarme mechanische Auslenkung vergleichsweise hoher Kraft erreicht wird oder als Biegeelemente einsetzbar, indem die Spannungsansteuerung eine hohe mechanische Auslenkung geringerer Kraft hervorruft, oder sie gestatten die Erzeugung hoher elektrischer Spannungen beziehungsweise dienen in ent-

20 sprechenden Vorrichtungen der Detektion mechanischer oder der Erzeugung akustischer Schwingungen.

Bisherige technische Lösungen basieren vorwiegend auf Keramikmassen vom Strukturtyp der Perowskite der allgemeinen Formel ABO_3 , wobei die piezoelektrischen Eigenschaften im ferroelektrischen Zustand zum Tragen kommen. Als besonders vorteilhaft haben sich durch bestimmte Zusätze modifizierte Bleizirkonattitanat - Keramiken, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 = PZT$, erwiesen, deren Zusammensetzung auf die sogenannte morphotrope

30 Phasengrenze zweier koexistierender ferroelektrischer Phasen, einer tetragonalen und einer rhomboedrischen Phase, eingestellt ist. Zwischen den nach typischen Verfahren der Keramik - Folientechnologie hergestellten Keramiksichten befinden sich mittels Siebdruck aufgebrachte Edelmetall - Innenelektro-

35 troden, zum Beispiel Ag/Pd im Molverhältnis 70/30. Bei bis zu mehreren hundert Elektroden-schichten sind die Bauelemente dadurch mit erheblichen Kosten belastet. Die Edelmetallelektro-

den gestatten, die im Prozeß der Keramikfolien-herstellung angewandten Dispergatoren und Binder sowie die weiteren organischen Additive und ebenso die organischen Bestandteile der Siebdruck - Metallpaste aus den Vielschichtstapeln an der
5 Luft durch Depolymerisation und Oxidation thermisch zu eliminieren, so daß anschließend eine Sinterverdichtung bei ca. 1100 bis 1150°C ermöglicht wird, ohne daß Reduktionseffekte, etwa bedingt durch verbliebene Kohlenstoffreste, wirksam werden, die die Eigenschaften der Keramik infolge von Reduktionsreaktionen negativ beeinflussen.
10

In der Literatur sind vor allem Untersuchungen an mit La_2O_3 oder Nd_2O_3 dotierter $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ - Keramik dokumentiert, z. B. von G. H. Haertling in den Zeitschriften American Ceramic
15 Society Bulletin 43(12), 113 - 118 (1964) und Journal of the American Ceramic Society 54, 1 -11 (1971) sowie in den Monographien „Piezoelectric Ceramics“, Academic Press, London und New York (1971) von B. Jaffe, W. R. Cook und H. Jaffe sowie
20 von Y. Xu. in „Ferroelectric Materials and their Applications“, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).

La_2O_3 - bzw. Nd_2O_3 - Zusätze induzieren die Bildung von Kationenleerstellen auf den Pb - Plätzen der Kristallstruktur, erhöhen dabei aber vor allem bei nicht hinreichendem Sauerstoffpartialdruck zugleich die Tendenz, als Donatoren zu wirken, was zur Erniedrigung des Isolationswiderstandes und einem Anstieg der dielektrischen Verluste führen kann, d. h. die Empfindlichkeit der Keramik gegenüber Reduktion wird erhöht. Zugleich stabilisieren sie die tetragonale Phase, und die Kinetik der Ausrichtung der Domänen in Feldrichtung bei der Polung wird gefördert, d. h. das für den Anwendungszweck angestrebte elektromechanische Eigenschaftsverhalten einer sogenannten „weichen Piezokeramik“ wird durch derartige Zusätze
30 günstig beeinflusst. Zur Förderung der Sinterverdichtung und um Verdampfungsverluste an PbO aus der Keramik zu unterbinden, wird im allgemeinen ein geringer PbO - Überschuß bei der Einwaagezusammensetzung berücksichtigt. Über den Zusammenhang
35

zwischen Grad der Dotierung durch La_2O_3 in einer mit 3 mol-%
PbO - Überschuß versehenen $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$ - Keramik und
dem Sinterverhalten sowie der damit verbundenen Gefügeausbildung
und den elektromechanischen Eigenschaften wie Kopplungs-
5 faktor und Dielektrizitätskonstante einschließlich der Curie
- Temperatur, der oberen Grenztemperatur für ferroelektrisches
und damit auch piezoelektrisches Verhalten, ist von M.
Hammer und M. Hoffmann im Journal of Electroceramics 2(2), 75
- 84 (1998) eingehend berichtet worden.

10 Es sind auch Keramikmassen mit Wismutoxid anstelle von Bleioxid
in Betracht gezogen worden, z. B. $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ -
 KNbO_3 - BiScO_3 von T. Takenaka, H. Nagata in Proceedings of
the 11th Internat. Symp. Appl. of Ferroelectrics, Montreux
15 1998, IEEE 98CH36245, 559 - 562 (1998), oder es wurde
 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ mit BiScO_3 und/oder BiInO_3 kombiniert. All
diesen Keramiken liegen Perowskit - Mischkristallphasen zugrunde,
die in Kombination mit Ag/Pd - Innenelektroden ein
für den Anwendungs-zweck als Piezostack relativ günstiges
20 eigenschaftsverhalten ergeben, wenn die Entbinderung, d.h. die
Entfernung des oder der Binder, und die Sinterverdichtung in
Gegenwart von Luft vorgenommen wird.

In der Druckschrift US 5 648 012 werden piezoelektrische
25 keramikmassen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Pb}_{1-x-\alpha-}$
 $\text{ySr}_x\text{Na}_\alpha\text{My})_a[(\text{Nb}_b\text{Y}_c\text{Cr}_d\text{Co}_e\text{Sb}_\beta)\text{fTi}_g\text{Zr}_{1-f-g}]\text{O}_3$
geschützt, die sich durch hohe elektromechanische Kopplungs-
faktoren auszeichnen, wobei M mindestens ein Seltenerdmetall
von La, Gd, Nd, Sm und Pr ist und die Parameterbereiche 0,005
30 $\leq x \leq 0,08$, $0,002 \leq y \leq 0,05$, $0,95 \leq a \leq 1,05$, $0,47 \leq b \leq$
 $0,70$, $0,02 \leq c \leq 0,31$, $0,11 \leq d \leq 0,42$, $0,01 \leq e \leq 0,12$, $0,02$
 $\leq f \leq 0,15$, $0,46 \leq g \leq 0,52$, $0 \leq \alpha \leq 0,005$, $0 \leq \beta \leq 0,13$ so-
wie $b+c+d+e+\beta=1,00$ genannt sind.

35 Der Druckschrift DE 9700463 zur Herstellung von Grünfolien
für piezokeramische Vielschichtbauelemente liegt gleichfalls
ein Piezokeramikpulver vom Typ PZT zugrunde, dem ein stöchio-

- metrischer Überschuß eines heterovalenten Seltenerdmetalls bis zu einem Gehalt von 1 bis 5 mol-% und ein stöchiometrischer Überschuß von zusätzlich 1 - 5 mol-% Bleioxid zugegeben wird. In dieser Druckschrift wird außerdem dokumentiert, daß
- 5 Ag⁺ - Ionen aus dem Bereich der Ag/Pd - Innenelektroden gerade in einem solchen Anteil in die Keramikschichten der Vielschichtbauelemente eindiffundieren, daß die durch die heterovalente Dotierung entstandenen Kationenleerstellen besetzt werden und sich auf diese Weise eine aufgefüllte Perows-
- 10 kitstruktur ergibt, wie zum Beispiel
- $\text{Pb}_{0,99}\text{Ag}_{0,01}\text{La}_{0,01}[\text{Zr}_{0,30}\text{Ti}_{0,36}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,34}]\text{O}_3$ oder $\text{Pb}_{0,96}\text{Ag}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$. Im letzteren Fall resultiert eine Piezokeramik mit vergleichsweise hoher Curie -
- 15 Temperatur für Anwendungen bis zu 150°C. Es wird auch begründet, daß durch den Silbereinbau in die Keramik die Verbundfestigkeit zwischen der Ag/Pd - Innenelektrode (70/30) und der Keramik sowie das Kornwachstum beim Sintern günstig beeinflußt werden.
- 20 Um den Nachteil der Kostenbelastung bei derartigen piezokeramischen Vielschichtbauelementen auf der Basis einer Keramik vom PZT - Typ zu vermeiden, ist es möglich, eine Anwendung von Kupfer anstelle der teuren Ag/Pd - Innenelektroden vorzusehen. Thermodynamische Daten belegen, daß PZT - Keramik zum
- 25 Beispiel bei 1000°C unter einem bestimmten sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck von $< 10^{-2}$ Pa nicht reduziert und metallisches Kupfer unter diesen Bedingungen zugleich stabil ist, d. h. nicht oxidiert wird.
- 30 Aus der Druckschrift US 5,233,260 sind Piezoaktoren mit Cu-Elektroden bekannt, die allerdings nicht in monolithischer Bauweise ausgeführt sind. Vielmehr werden die Keramikschichten getrennt gesintert und erst anschließend verstackelt und verklebt. Entsprechend aufwendig ist das Herstellungsverfahren.
- 35 Diese Piezoaktoren haben ferner den Nachteil, daß der verwendete Kleber sich nachteilig auf die elektrischen Eigenschaften auswirken.

Die obige Aussage auch auf eine Donator dotierte Keramik zu-
geordnet wird durch eine Untersuchung von Cao und Mitarbeiter
in Journal of the American Ceramic Society 76(12) 3019 (1993)
belegt, indem Cu - Folien zwischen vorgefertigte Kera-
miken $Pb_{0,988}(Nb_{0,024}Zr_{0,528}Ti_{0,473})O_3$ gelegt werden
und eine derartige mehrfache Sandwichanordnung unter Vakuum
einer Sinterung bei 1050 °C unterzogen wird. Es wird der gute
Verbond zwischen Keramik und Cu - Innenelektrode und das Aus-
bleiben von Migrationseffekten, wie sie bei Ag - Elektroden
an der Luft beobachtet werden, hervorgehoben. Eine solche
Verbindungsweise entspricht jedoch nicht den Anforderungen einer
rationalen Fertigung, wie sie die Folien - Vielschichttech-
nologie ermöglicht, und ist nicht für eine Massenfertigung
geeignet.

Kato und Mitarbeiter beschreiben in Ceramic Transactions Vol.
8, Seite 54 - 68 (1990) die Herstellung von Vielschicht-Kon-
densatoren mit Z5U Spezifikation auf der Basis von Keramiken
der allgemeinen Formel $(Pb_a-$
 $Ca_b)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_y(Ni_{1/2}W_{1/2})_zO_{2+a+b}$ ($a+b>1$, $x+y+z=1$) mit
Cu - Innenelektroden, indem sie eine Kupferoxid - Siebdruck-
paste anwenden. Dadurch ist Entbinderung an der Luft möglich.
Die Kohlenstoffbildung, die unter Stickstoff bei einem mit
metallischem Kupfer verträglichen Sauerstoffpartialdruck un-
vermeidbar eintreten und bei der anschließenden Sinterver-
dichtung zu einer reduktiven Degradation der Keramik mit
Cu/Pb - Legierungsbildung - der eutektische Schmelzpunkt
liegt bei $T_g = 954$ °C -, führen würde, wird damit umgangen.
Nach der Entbinderung wird die Sinterverdichtung dann bei
1000 °C unter Zudosieren von Wasserstoff bei einem Sauerstoff-
partialdruck $< 10^{-3}$ Pa durchgeführt und das Kupferoxid unter
diesen Bedingungen zu Kupfer reduziert. Der Prozeß ist auf
Grund der Schwindung bei der Reduktion von Kupferoxid zu Kup-
fer und der daraus resultierenden Tendenz zur Delamination
störanfällig und hat bisher keine technologische Umsetzung in
Produktion erfahren.

In der Druckschrift DE 197 49 858 C1 wird bei der Herstellung von COG - Vielschicht-kondensatoren mit Cu - Innenelektroden auf der Basis einer Keramikmasse mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ba}^{\text{II}}_{1-y}\text{Pb}_y)_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} + z \text{ m-\% TiO}_2 + p \text{ m-\% Glas}$ bei geringerem PbO - Gehalt ($0,6 < x < 2,1$; $0 < y < 0,6$, $0 < z < 5,5$ und $3 < p < 10$) eine hinreichende Eliminierung der organischen Bestandteile durch Einspeisung von Wasserdampf in den Stickstoffstrom mit $< 10^{-2}$ Pa Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen bis zu 680°C und die Sinterverdichtung bei 1000°C durch geeignete Glasfrittenzusätze erreicht. Das Verfahren konnte in der DE 19841487 auf COG - Vielschichtkondensatoren mit der PbO - freien Keramik $\text{Ba}^{\text{II}}_{6-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} + p \text{ Gew.-% Glasfritte}$ ($1 < x < 2$, $0,5 < y < 1,0$ und $3 < p < 1$) erfolgreich übertragen werden.

Gemäß der Erfindung sind piezokeramische Bauelemente in monolithischer Vielschichtbauweise mit kupferhaltigen Innenelektroden auf der Basis einer Piezokeramik beliebiger Zusammensetzung, vorzugsweise auf der Basis einer Perowskitkeramik vom PZT - Typ vorgesehen. Dabei kommen die Modifizierung durch Mischkristallbildung sowohl durch den Einbau von Kationen auf den A - Plätzen als durch Substitution der B - Kationen durch geeignete andere Kationen oder Kombinationen von Kationen zustande, und die aus der Fertigung von Vielschichtkondensatoren bekannten Verfahren der Keramikfolien - Technik sowie die Gemeinsamsinterung der Keramikschichten mit den zum Beispiel mittels Siebdruck alternierend eingebrachten Innenelektroden aus Kupfer oder einer Mischung von Cu mit Keramik bzw. weiteren Metallzusätzen können zur Anwendung gelangen.

Derartige piezokeramische Vielschichtbauelemente lassen sich zum Beispiel als Aktoren durch eine geeignete Prozeßführung realisieren, indem die Entbinderung der Grünfolienstapel durch Wasserdampf unter Vermeidung der Oxidation der Cu -

haltigen Innenelektroden ausgeführt wird. Die anschließende Sinterverdichtung zu einem monolithischen Vielschichtbauelement kann in vorteilhafter Weise bereits bei 1000 °C, das heißt unterhalb der Schmelztemperatur des Kupfers, durchgeführt werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind separat gekennzeichnet.

- 10 Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß anstelle der bisher üblicherweise verwendeten Ag/Pd - Innenelektroden (70/30) auf der Basis der Vielschicht-folientechnik für eine PZT - Keramikmasse kupferhaltige Innenelektroden zur Anwendung gelangen, indem die praktisch vollständige Entbinderung
15 vor dem Einsetzen der Sinterverdichtung unter Inertbedingungen dadurch gelingt, daß man der Inertatmosphäre bei der Entbinderung reichlich Wasserdampf zuführt und nur einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck zuläßt, der die Cu - haltigen Innenelektroden unversehrt läßt. Dadurch werden die Voraus-
20 setzungen geschaffen, daß im Prozeß der anschließenden Sinterverdichtung Piezoaktoren mit optimalen Eigenschaftswerten der Keramik erhalten werden, die denen einer unter analogen Bedingungen getrennt von der Cu - haltigen Elektrodenschicht oder auch an Luft gesinterten Piezokeramiksicht der betreffenden Zusammensetzung nicht nachstehen bzw. diese sogar noch
25 übertreffen.

- Es ist ein Bauelement vorteilhaft, bei dem auf A-Plätzen der Keramik Kationen eingebaut sind und bei dem Kationen auf B-
30 Plätzen durch geeignete andere Kationen oder Kombinationen von Kationen ersetzt sind. Beispielsweise können auf A-Plätzen der Keramik zweiwertige Metallkationen M^{II} eingebaut sind. Diese können beispielsweise aus einer Gruppe von Elementen ausgewählt sein, die Barium, Strontium, Kalzium, Kupfer und Wismut enthält. Für die A-Plätze der Keramik kommen
35 zweiwertige Metallkationen M^{II} aus einer Gruppe von Elementen

in Betracht, die Scandium, Yttrium und Lanthan enthält oder auch aus der Gruppe der Lanthaniden.

Darüber hinaus können auf A-Plätzen der Keramik einwertige Kationen eingesetzt sein, welche vorteilhaft ausgewählt sind aus einer Gruppe von Elementen, die Silber, Kupfer, Natrium und Kalium enthält.

Darüber hinaus ist es auch möglich, auf A-Plätzen Kombinationen von zweiwertigen Metallkationen M^{II} und einwertigen Kationen einzubauen.

Ferner ist ein Bauelement vorteilhaft, bei dem zur partiellen Substitution der vierwertigen Kationen Zr und Ti auf den B - Plätzen der ferroelektrischen Perowskit - Keramik Kombinationen ein- und fünfwertiger Metallkationen $M^I_{1/4}M^V_{3/4}$ mit $M^I = Na, K$ und $M^V = Nb, Ta$ oder zwei- und fünfwertiger Metallkationen $M^{II}_{1/3}M^V_{2/3}$ mit $M^{II} = Mg, Zn, Ni, Co$ und $M^V = Nb, Ta$ oder drei- und fünfwertiger Metallkationen $M^{III}_{1/2}M^V_{2/3}$ mit $M^{III} = Fe, In, Sc$, schwerere Lanthaniden - Elemente und $M^V = Nb, Ta$ oder Kombinationen $M^{III}_{2/3}M^{VI}_{1/3}$ mit $M^{III} = Fe, In, Sc$, schwerere Lanthaniden - Elemente und $M^{VI} = W$ bzw. $M^{II}_{1/2}M^{VI}_{1/2}$ mit $M^{II} = Mg, Co, Ni$ und $M^{VI} = W$ eingesetzt sind.

Ferner ist es vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung der Keramik der allgemeinen Formel

$Pb_{1-x-y}SE_xCu_yV'''_{x/2}(Zr_{0,54-z}Ti_{0,46+z})O_3$ entspricht mit $0,01 < x < 0,05$ und $-0,15 < z < +0,15$ sowie $0 < y < 0,06$, wobei SE ein Seltenerdmetall und V eine Vakanz ist, und wobei ein PbO - Überschuß von 1 bis maximal 5 mol-% eingestellt ist.

Darüber hinaus kann die Keramik einen Zusatz an CuO enthalten.

Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die durch Donatoren, z. B. ein Seltenerdmetall, dotierte Piezokeramik auf der Basis von PZT infolge Bildung von Kationenleerstellen auf den A - Plätzen der Perowskitstruktur, z. B. gemäß der Zusammensetzung $\text{Pb}^{\text{II}}_{0,97}\text{Nd}^{\text{III}}_{0,02}\text{V}^{\text{III}}\text{Pb}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ (V^{III} bedeutet hier eine Leerstelle), eine bestimmte Affinität entwickelt, Kupfer aus den Innenelektroden, ohne diese zu zerstören, unter Eliminierung äquivalenter PbO - Anteile aufzunehmen, wobei letztere Verbindung als Sinterhilfsmittel wirkt und der Keramik ohnehin separat bis zu einigen Prozent PbO zugesetzt ist.

Durch die bekannte Mobilität der Kupfer - Ionen wird die Sinterverdichtung gefördert, und es kommt durch die Kupfermigration zu einer festen Haftung zwischen Elektrodenschicht und Keramik, so daß Delaminationen auf diesem Wege wirksam unterbunden werden.

Es ist von Vorteil, bereits der Ausgangsmischung der eingesetzten Rezeptur für Piezostacks zum Beispiel auf der Basis von PZT mit Cu - Innenelektroden entsprechend der allgemeinen Formel $\text{Pb}^{\text{II}}_{1-x-y}\text{SE}^{\text{III}}_x\text{Cu}_y\text{V}^{\text{III}}_{x/2}(\text{Zr}_{0,54-z}\text{Ti}_{0,46+z})\text{O}_3$ mit $0,005 < x < 0,05$ und $-0,15 < z < +0,15$ (SE = Seltenerdmetall) etwas CuO in den Grenzen $0 < y < 0,15$ zuzusetzen. Die piezoelektrischen Eigenschaftsmerkmale, wie der hohe Wert für den elektromechanischen Kopplungsfaktor können bei entsprechender Anpassung des Parameters z an die morphotrope Phasengrenze erhalten bleiben.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen und den dazugehörigen fünf Figuren näher erläutert.

Die aus TiO_2 , ZrO_2 bzw. einem durch Mischfällung hergestellten Precursor $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$ und PbCO_3 bzw. Pb_3O_4 und Dotanden wie La_2O_3 oder einem anderen Oxid der Seltenerdmetalle und gegebenenfalls einem Zusatz von CuO bestehende Rohstoffmischung wird in ihrer Zusammensetzung auf die morphotrope Phasengren-

ze, einen PbO - Überschuß von maximal 5 % zur Förderung der Sinterverdichtung eingestellt, zur Gleichverteilung der Komponenten in wäßriger Suspension einer Mahlstufe unterzogen und nach dem Filtrieren und Trocknen bei 900 bis 950 °C kalziniert. Dabei bildet sich die piezokeramische Perowskit - Mischkristallphase. Um bereits bei 1000°C unterhalb der Schmelztemperatur von Kupfer in 2 bis 4 Stunden Sinterverdichtung zu erreichen, ist eine Feinmahlung bis auf eine mittlere Korngröße < 0,4 µm erforderlich. Die Sinteraktivität des Pulvers erweist sich dann als ausreichend, um eine Verdichtung von > 96% der theoretischen Dichte bei zugleich hinreichendem Kornwachstum und ausreichender mechanischer Festigkeit im Keramikgefüge zu gewährleisten.

1. Das fein gemahlene Pulver wird unter Verwendung eines Dispergators zu einem wäßrigen Schlicker mit ca. 70 m-% Feststoffgehalt, das entspricht etwa 24 Vol.-%, suspendiert. Dabei wird der für eine optimale Dispergierung gerade notwendige Dispergatoranteil in einer Versuchsreihe gesondert ermittelt, was am Erreichen eines Viskositätsminimums erkannt werden kann. Man fügt für die Ausbildung der Piezokeramik - Grünfolien zu den dispergierten Feststoffpulversuspensionen ca. 6 m-% eines handelsüblichen Binders, der thermohydrolytisch abbaubar ist, hinzu. Dafür erweist sich eine wässrige Polyurethan dispersion als vorteilhaft. Man mischt in einer Dispermat - Mühle und erhält auf diesem Weg einen für den Folienziehprozeß bzw. für die Herstellung eines Sprühgranulats geeigneten Schlicker.

30 Scheibenförmige Preßlinge, hergestellt aus dem Granulat, oder quadratische Mehrlagenplättchen „MLP“, durch Übereinandertapeln und Laminieren aus den 40 bis 50 µm dicken Grünfolien ohne Bedruckung mit Cu - Elektrodenpaste gewonnen, lassen sich in einer H₂O - Dampf enthaltenden Inertatmosphäre bei einem definierten Sauerstoffpartialdruck, der die Bedingung der Koexistenz von PbO bzw. Bi₂O₃ - enthaltender Piezokera-

mik und Kupfer erfüllt, bis auf einen Restkohlenstoffgehalt von 300 ppm entbindern.

Die hydrolytische Spaltung des Binders erfolgt zum Hauptteil bei sehr niedriger Temperatur von 220 ± 50 °C bei einem Wasserdampfpartialdruck größer 200 mbar. Der Sauerstoffpartialdruck wird auf einen Wert eingestellt, der mit den Cu-hältigen Elektroden verträglich ist. Dies erfolgt durch das Gettern des Sauerstoffs aus dem Gasstrom an großen Oberflächen von Cu oder durch Zudosierung von H_2 . Er sinkt während der Entbinderung durch Oxidation an der Probe ab, der Gasstrom verhindert aber eine Schädigung der Keramik. Zwar tragen die Elektrodenschichten zu einer Entbinderung insofern bei, als durch sie bevorzugte Wege für einen Bindemittelabtransport entstehen, allerdings ist dennoch insbesondere für Aktoren mit 160 Elektroden (Abmaße $9,8 * 9,8 * 12,7$ mm³) eine beträchtliche Entbinderungszeit nötig.

Die Erfindung ermöglicht somit die Herstellung von Aktoren mit mehr als 100 Innenelektroden, was den Vorteil einer hohen erzielbaren Aktor-Auslenkung hat.

Beispiele für eine Entbinderungsführung sind unter Angabe des verbleibenden Restkohlenstoffgehalts der erhaltenen Bauteile in Tab. 1 zu finden. Der Taupunkt für Wasserdampf der beiden Entbinderungsprogramme liegt bei 75 °C, der Partialdruck des Wasserdampfes entspricht 405 mbar.

30

35

Tab. 1: Entbinderung von Keramikproben MLP und Aktoren

| Profil | Bedingungen (R: Rampe, H: Haltezeit) | Proben | C |
|--------|---|-------------------------|------------|
| EK 1 | R: 30 K/h H: 220 °C/10 h R: 30 K/h H: 500 °C/20 h, bei 100 l/h N ₂ , 30 g/h H ₂ O, mit Cu-Getterung | Keramikproben MLP | 240 |
| EK 2 | R: 30 K/h H: 220 °C/40 h R: 30 K/h H: 500 °C/20 h, bei 100 l/h N ₂ , 30 g/h H ₂ O, mit Cu-Getterung | Aktor 160 Elektroden | 300 ±30 |

Für Aktoren mit 160 Schichten wird die Haltezeit bei 220 °C auf 40 h verlängert (EK 2). Danach gelingt mit dem verbliebene Restkohlenstoff von 300 ± 30 ppm im angegebenen Sinterprofil eine Verdichtung der Keramik bei 1000°C ohne schädliche reduktive Degradation.

Figur 1 zeigt die Temperaturführung bei der Entbinderung und Sinterung. Der dem Stickstoffstrom entsprechend einem Taupunkt von 75°C zugeführte Wasserdampf-Partialdruck ist gleichfalls angegeben.

Bei derartig entbinderten PZT - Keramikproben gelingt die Sinterverdichtung bei 1000°C, ohne daß eine reduktive Degradation der Keramik zustande kommt. Nach dem Kontaktieren durch Sputtern von Au - Elektroden werden die dielektrischen und speziell die piezoelektrischen Eigenschaften an den erhaltenen Proben mit den Abmessungen von ca. 10.10 mm² und 0,7 bzw. 2 mm Dicke gemessen und mit den an der Luft entbinderten und bei 1130 °C gesinterten Proben gleicher Geometrie verglichen.

Für Sinterungen von Keramikproben MLP ohne Innenelektroden mit der Zusammensetzung

$\text{Pb}^{\text{II}}_{0,97}\text{Nd}^{\text{III}}_{0,02}\text{V}^{\text{III}}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ an der Luft und unter Inertbedingungen, wobei letztere den Anforderungen für

eine Gemeinsamsinterung mit Kupfer entsprechen, sind die Ergebnisse der elektrischen Messungen in Tabelle 2, die der gepolten Proben in Tabelle 3 bis 5 zusammengestellt. Zusätzlich sind die Kennwerte einer CuO-dotierten Keramikmasse bei Sinterung unter Inertbedingungen angeführt.

Tab.2: Eigenschaften von quadratischen Keramikproben MLP
(Kantenlänge l, Dicke h): Proben (a), (b) und (c) mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$. Probe (d) mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,96}\text{Cu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$
(a) Pulver vorgemahlen auf mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,53 \mu\text{m}$, Sinterung bei 1120°C an Luft; (b), (c) und (d) Pulver feingemahlen auf mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,33 \mu\text{m}$, gesintert (b) bei 1000°C an Luft bzw. (c) und (d) bei 1000°C unter $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Dampf.

| Probe MLP | h/mm | l/mm | C/nF | ϵ | $\tan \delta$ | R_{IS}/Ω | $\rho/\Omega\text{cm}$ |
|-----------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|-----------------|-------------------|------------------------|
| (a) | $0,59 \pm 0,02$ | $10,8 \pm 0,1$ | $2,20 \pm 0,05$ | 1268 ± 30 | $2,1 \pm 0,1\%$ | $1 \cdot 10^{11}$ | $2 \cdot 10^{12}$ |
| (b) | $0,70 \pm 0,01$ | $10,6 \pm 0,1$ | $1,60 \pm 0,03$ | 1137 ± 58 | $2,8 \pm 0,2\%$ | $2 \cdot 10^{11}$ | $3 \cdot 10^{12}$ |
| (c) | $0,71 \pm 0,02$ | $11,0 \pm 0,8$ | $1,62 \pm 0,07$ | 1132 ± 81 | $2,8 \pm 0,6\%$ | $5 \cdot 10^9$ | $9 \cdot 10^{10}$ |
| (d) | $0,70 \pm 0,01$ | $11,3 \pm 0,1$ | $1,92 \pm 0,01$ | 1196 ± 8 | $1,9 \pm 0,3\%$ | $7 \cdot 10^{10}$ | $1 \cdot 10^{12}$ |

Tab. 3: Eigenschaften von quadratischen Keramikproben MLP
(Kantenlänge l, Dicke h) mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 nach der Polung mit 1200 V (a) bzw. 1400 V ((b) und (c) und (d)).

| Probe MLP | h/mm | l/mm | C/nF | ϵ | $\tan \delta$ | R_{IS}/Ω | $\rho/\Omega\text{cm}$ |
|-----------|-----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|-------------------|------------------------|
| (a) | $0,59 \pm 0,02$ | $10,8 \pm 0,1$ | $2,54 \pm 0,13$ | 1460 ± 134 | $1,9 \pm 0,1\%$ | $1 \cdot 10^{11}$ | $2 \cdot 10^{12}$ |
| (b) | $0,70 \pm 0,01$ | $10,6 \pm 0,1$ | $1,70 \pm 0,03$ | 1207 ± 58 | $2,1 \pm 0,1\%$ | $1 \cdot 10^{11}$ | $2 \cdot 10^{12}$ |
| (c) | $0,71 \pm 0,02$ | $11,0 \pm 0,8$ | $1,75 \pm 0,050$ | 1238 ± 69 | $2,3 \pm 0,1\%$ | $2 \cdot 10^{11}$ | $5 \cdot 10^{12}$ |
| (d) | $0,70 \pm 0,01$ | $11,3 \pm 0,1$ | $2,11 \pm 0,01$ | 1317 ± 69 | $10,2 \pm 0,8\%$ | $8 \cdot 10^{10}$ | $1 \cdot 10^{12}$ |

Die Eigenschaftswerte belegen, daß PZT - Keramikproben, die unter Ausschluß von Luft entbindert und gesintert wurden, vergleichbare dielektrische Eigenschaften aufweisen.

Den Ergebnissen der Tabelle 4 liegen elektromechanische Schwingungsmessungen mit Hilfe einer Impedanzmeßbrücke zugrunde, deren Auswertung aus der parallelen und seriellen Resonanzfrequenz f_p , f_s des Schwingkreises gemäß

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{1}{C_1 L_1}} \quad f_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{C_0 + C_1}{C_0 C_1 L_1}}$$

für jede Schwingungsmoden der MLP Probe den effektiven Kopplungsfaktor nach

$$k_{\text{eff}}^2 = \frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^2} = \frac{\frac{C_0 + C_1}{C_0 C_1 L_1} - \frac{C_0}{C_0 C_1 L_1}}{\frac{C_0 + C_1}{C_0 C_1 L_1}} = \frac{C_1}{C_0 + C_1}$$

zu berechnen gestattet. Dabei gibt $C_1/(C_0 + C_1)$ das Verhältnis der mechanischen Energie zur Gesamtenergie an.

Tab. 4: Effektive piezoelektrische Kopplungsfaktoren der MLP
 - Proben von Tabelle 3 für zwei Grundschwingungen, bestimmt
 aus der Messung von jeweils 3 MLP - Proben, gesintert unter
 5 den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen (a), (b) und (c).

| MLP | Planare Schwingung | | | Dickenschwingung | | |
|-----|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | f_S/kHz | f_P/kHz | k_{eff} | f_S/kHz | f_P/kHz | k_{eff} |
| (a) | 158±1 | 191±2 | 0,56±0,01 | 3292±15 | 3848±79 | 0,52±0,03 |
| (b) | 166±2 | 198±4 | 0,54±0,01 | 2900±78 | 3197±25 | 0,42±0,05 |
| (c) | 163±1 | 189±5 | 0,51±0,04 | 2830±111 | 3100±108 | 0,40±0,02 |

Die Messung der Curie - Temperatur an Proben (c) ergab einen
 Wert von $339 \pm 2^\circ\text{C}$.

10

Tatsächlich ergeben sich für die unter den Bedingungen der
 Gemeinsamsinterung mit Kupfer gefertigten Proben elektrome-
 chanischen Kopplungsfaktoren, die im Bereich der an Luft
 gesinterten Proben liegen.

15

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse einer Auslenkungsmessung an
 Keramikproben MLP aufgeführt. Die Auslenkung Δh wurde paral-
 lel zur Polungsrichtung 3 bestimmt, in der auch die Meßspan-
 nung angelegt war. Die Auslenkungsmessung erfolgte über in-
 20 duktive Wegmessung bei Anlegen eines elektrischen Feldes E
 mit einer Feldstärke von 2000 V/mm. Unmittelbar vor dieser
 Messung wurden die Proben mit einer Feldstärke von 2000 V/mm
 in Polungsrichtung beaufschlagt, um Nachpolarisationseffekte
 und vergrößerte Hysterese infolge der Lagerung nach der Po-
 25 lung auszuschließen.

Die relative Dehnung S der Keramikproben MLP berechnet sich
 aus der gemessenen Auslenkung Δh geteilt durch die Proben-

dicke h . Daraus ergibt sich der piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} nach der Definitionsgleichung.

$$S_3 = d_{33} \cdot E_3$$

5

d_{33} ist eine geometrieunabhängige Kenngröße für die piezoelektrischen Großsignaleigenschaften der untersuchten Keramik.

- 10 Tab. 5: Auslenkungsmessung an quadratischen Keramikproben MLP (Kantenlänge l , Dicke h) mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 bei Anlegen einer Spannung von 2 kV / mm. Elektrische Meßspannung U , Auslenkung Δh und die piezoelektrische Konstante d_{33} sind angeführt.

15

| Probe MLP | h/mm | U/V | $\Delta h/\mu\text{m}$ | $d_{33} \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ |
|-----------|-----------------|--------------|------------------------|------------------------------------|
| (a) | $0,59 \pm 0,02$ | 1180 ± 4 | $0,88 \pm 0,01$ | 747 ± 10 |
| (b) | $0,70 \pm 0,01$ | 1400 ± 4 | $0,99 \pm 0,01$ | 712 ± 10 |
| (c) | $0,71 \pm 0,02$ | 1420 ± 4 | $1,03 \pm 0,06$ | 723 ± 40 |
| (d) | $0,70 \pm 0,01$ | 1400 ± 4 | $1,03 \pm 0,01$ | 739 ± 4 |

- Im Fall der Bedruckung mit Cu - Innenelektroden erweist sich eine Cu - Siebdruckpaste als vorteilhaft, die einen möglichst hohen Metallgehalt von ca. 75 m-% aufweist und mit einem besonders hochpolymeren und dadurch hochviskosen Binder aufbereitet wird, der bereits bei < 2 m-% bezogen auf den Feststoffgehalt eine möglichst thixotrope Viskosität von > 2000 mPa.s ergibt. Zu Testzwecken werden zunächst Vielschichtproben „VS“ mit bis zu 20 Innenelektroden hergestellt. Davon ausgehend werden in einem zweiten Schritt Piezostacks mit 100 bis 300 Cu - Innenelektroden aufgebaut und unter den genannten Bedingungen eines definierten Sauerstoffpartial-drucks in Gegenwart von Wasserdampf entbindert und gesintert.

- 30 Die Piezokeramik - Grünfolien werden in einer Dicke hergestellt, die unter Berücksichtigung eines linearen Schwunds

der Sinterung von typischerweise 15% eine Piezokeramiks-
schicht von 20 bis 200 μm ergibt. Die Cu - Elektroden haben
nach der Sinterung eine Schichtdicke von 1 bis 3 μm .

Fig. 2 zeigt ausschnittsweise einen schematischen Querschnitt
durch einen Vielschichtstapel mit alternierender Abfolge von
Keramikfolien und Cu - Innenelektroden in 500-facher
oben und in 1000-facher (unten) Vergrößerung.

Fig. 3 zeigt eine Meßkurve für den Cu - Gehalt der ebenfalls
angegebenen Piezokeramiksicht über die Schichtdicke nach
der Sinterung eines Piezostacks auf der Basis der eingesetz-
ten Ausgangszusammensetzung

$\text{Pb}^{II}_{1-x}\text{Nd}^{III}_{0,02}\text{Cu}_y\text{V}^{IV}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54-x}\text{Ti}_{0,46+x})\text{O}_3$. Man erkennt,
daß der Kupfergehalt in der Keramikschicht, ausgehend vom
Rand abfällt. Die Kalibrierung ergibt in der Mitte der Kera-
miksicht den minimalen Betrag von $y = 0.001$. An den Rändern
ergibt sich ein 20-fach höherer Wert. Etwas Bleioxid wird un-
ter der Einwirkung der eindiffundierenden Cu - Ionen aus der
Verbindung verdrängt. Die gute Anbindung der Cu - Innenelek-
troden an die Keramik wird dadurch belegt.

Die elektrischen Eigenschaften von Vielschicht - Keramikbau-
teilen VS der Ausgangszusammensetzung

$\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_{0,02}\text{V}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ nach der Sinterung bei
1000°C mit 16 Cu - Innenelektroden und zum Vergleich mit 20
Ag/Pd - Innenelektroden (70/30) nach der Sinterung bei 1120°C
an der Luft sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Elektrische Eigenschaften von PZT Vielschicht -
Keramikproben VS auf der Basis der Ausgangszusammensetzung
 $\text{Pb}^{II}_{1-x}\text{Nd}^{III}_{0,02}\text{V}^{IV}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$: (a) Pulver vorge-
mahlen, mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,53 \mu\text{m}$, 20 Innenelektroden
Ag/Pd (70/30), Sinterung bei 1120°C an der Luft, (c) Pulver
feingemahlen, mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,33 \mu\text{m}$, 16 Cu - In-
nenelektroden, Sinterung bei 1000°C unter Inertbedingungen
unter $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Dampf.

| Pro- be VS | Anmerkungen | C/nF | ϵ vor Po- lung | ϵ nach Polung | $\tan \delta$ nach Po- lung | $\rho_{IS}/\Omega\text{cm}$ nach Po- lung |
|------------------|--|-------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| (a) | Ag/Pd(70/30): Entbinderung/ Sinterung 1120°C an Luft, Cu-terminiert. | 125±5 | 1104±5 4 | 1561±9 2 | 0,015 | 7,9 10 ¹¹ |
| (c1) | Cu-Innenelektroden: Entbinde- rung/Sinterung un- ter N ₂ /H ₂ O-Dampf, Cu-terminiert. | 110±4 | 908±35 | 953±37 | 0,027 | 2,7 10 ¹⁰ |
| (c2) | Cu-Innenelektroden: Entbinde- rung/Sinterung un- ter N ₂ , H ₂ O-Dampf, Cu-terminiert. | 114±4 | 946 | 1013 | 0,026 | 1,6 10 ¹⁰ |

Herstellung eines Piezoaktors aus einer Keramik vom PZT - Typ mit Cu - Innenelektroden.

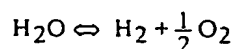
5

Zur Herstellung von Piezoaktoren mit zunächst 160 Cu - Innenelektroden werden die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Grünfolien der Dicke von 40 bis 50 µm nach dem für Vielschicht - Keramik Kondensatoren bekannten Standardverfahren weiterverarbeitet. Die Bedruckung der quadratisch zugeschnittenen PZT - Keramikfolien erfolgt maschinell in Siebdrucktechnik (400 mesh) mit dem für Piezoaktoren üblichen Elektroden - Design unter Verwendung einer kommerziellen Cu - Elektrodenpaste. Die Stapelung wird in der Weise vorgenommen, daß jeweils auf zwei unbedruckte Folien eine bedruckte folgt. Nach dem Laminieren erhält man aus dem Block durch Stanzen oder Sägen 100 Piezoaktoren im grünen Zustand.

15

Die Entbinderung wird entsprechend dem in Figur 1 dargestellten Temperatur - Zeitdiagramm im Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf und Wasserstoff vorgenommen, so daß sich im Bereich von 500°C ein Vorgabewert von $5 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$ Pa für den O_2 -Partialdruck ergibt. Lokal treten während der Entbinderung wesentlich geringere Sauerstoffpartialdrücke auf. Die Keramik unterliegt im Temperaturbereich der Entbinderung nicht der reduktiven Degradation, weil der Gleichgewichtssauerstoff-partialdruck thermodynamisch bedingt gleichfalls abgesenkt ist und Reduktionsprozesse kinetisch noch hinreichend gehemmt sind. Die Grünteile der Vielschicht - Piezoaktoren weisen nach der Entbinderung noch einen Restgehalt an Kohlenstoff von 300 ppm auf und lassen sich unmittelbar im Anschluß in der gleichen eingestellten Atmosphäre sintern, ohne daß reduktive Degradation eintritt, die zur Rißbildung, Delamination und schließlich zum Auslaufen der Innenelektroden infolge Bildung einer niedrig schmelzenden Cu/Pb - Legierung führen würde.

Dem Stickstoffstrom werden Wasserdampf und Formiergas ($N_2 + 5\% H_2$) zudosiert. Die Dissoziation des Wasserdampfes nach



wird zur Einstellung eines bestimmten Sauerstoffpartialdrucks genutzt. Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz

$$K_D = \frac{p(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot p(H_2)}{p(H_2O)}$$

ist damit bei gegebener Temperatur für ein definiertes Partialdruckverhältnis von Wasserdampf und Wasserstoff ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck festgelegt. Die Berechnung aus thermodynamischen Daten ergibt die in Fig. 5 gezeigten Kurvenverläufe für verschiedene H_2/H_2O -Konzentrationsverhältnisse.

Alternativsweise wird die Gaszusammensetzung so gewählt, dass der geforderte Sauerstoffpartialdruck bei der Sintertemperatur T_{Sinter} ergibt. Dieser Zustand ist z. B. in Fig. 5 durch * gekennzeichnet. Von diesem Wert ausgehend verläuft der $p(\text{O}_2)$ parallel zu den anderen Kurven mit abnehmender Temperatur. Das bedeutet aber, dass für $T < T_{\text{Sinter}}$ der $p(\text{O}_2)$ - Wert zu tief liegt, was aus kinetischen Gründen gegebenenfalls tolerierbar ist. Dieser Vorgangsweise entspricht die Gassteuerungskurve Cu1 nach Tab. 7. Dabei wird bedingt durch das thermodynamische Fenster das Gleichgewicht von PbO schon ab ca. 900 °C unterschritten, wodurch bei ausreichender kinetischer Aktivierung metallisches Blei entsteht.

Alternativ dazu wurde $p(\text{O}_2)$ in Stufen mit unterschiedlicher Formiergasdosierung entsprechend Gassteuerung Cu2 eingestellt, der tatsächliche Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks liegt damit bis 400 °C im thermodynamischen Fenster. Für die wenig reduktionsstabile PZT-Masse ist diese Vorgangsweise günstig. Die verwendeten Einstellungen Cu1 und Cu2 für die Gassteuerung sind in Tabelle 7 angegeben. Fig. 5 zeigt den berechneten Verlauf des Partialdrucks für die unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse der Gase.

Tab. 7: Gassteuerung Cu1 und Cu2

| | Cu1 | Dosie- rung | Cu2 | Dosie- rung |
|---------------------------------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| N ₂ | gesamte Sinte- rung | 900 l/h | gesamte Sinte- rung | 1200 l/h |
| H ₂ /H ₂ O | gesamte Sinte- rung | 40 g/h | gesamte Sinte- rung | 100 g/h |
| N ₂ + 5% H ₂ | gesamte Sinte- rung | 256 ml/h | 25 - 650 °C | 25 ml/h |
| | | | 650 - 900 °C | 85 ml/h |
| | | | 900 - 1000 °C | 200 ml/h |
| | Taupunkt 36 °C | | Taupunkt 48 °C | |

Das Sinterprofil ist wie folgt: Die Haltezeit bei Maximaltemperatur liegt zwischen 2 und 12 h. Die Aufheizrampe und die Abkühlrampe werden mit 5 K/min durchfahren, bei Aktoren wird langsam mit 1 K/min aufgeheizt. Mit der Temperaturkurve konform läuft die in Stufen angepasste Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks (Fig. 5), was durch eine Verstellung des Permiergas-Flowmeters erreicht wird. Dabei ist der Wasserdampfpartialdruck (100 g/h) konstant.

Die erhaltene Keramik ist auf > 96% dicht gesintert und zeigt weitgehend homogene niedrige Porosität. Die Sinterkörner wachsen auf eine für die piezoelektrischen Eigenschaften günstige mittlere Korngröße von 0.8 - 5 µm.

Man erhält intakte rißfreie Aktoren. Deren Abfolge der Innenelektroden und PZT - Keramikschichten ist in einem Ausschnitt in Figur 2 dargestellt. Die mittlere Korngröße im Keramikgefüge beträgt $d_{50} = 1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Sie liegt damit in einem für die Ausbildung piezoelektrisch aktiver Domänen günstigen Bereich.

Zur Terminierung werden die Piezoaktoren geschliffen und poliert und im Bereich der austretenden Innenelektroden mit ei-

ner für derartige Anwendungen handelsüblichen Cu - Paste kontaktiert und nach einer vorgegebenen Temperatur - Zeitkurve bei 935°C eingebrannt. Nach dem Anbringen von Drähten mittels üblicher Bond - Technologie sind die Piezoaktoren der elektrischen Messung zugänglich.

Das Diagramm einer Auslenkungskurve für einen gepolten PZT - Piezoaktor mit 160 Cu - Innenelektroden ist in Figur 4 wiedergegeben. Bei einer Dicke der PZT - Keramikschichten von 70 μm ergibt sich beim Anlegen einer Spannung von 140,6 Volt entsprechend einer Feldstärke von 2008 V/mm eine Dehnung von 0,123 %. Der piezoelektrische Koeffizient in Richtung des angelegten Feldes d_{33} beträgt $614,6 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$.

Patentansprüche

1. Piezoelektrisches Bauelement in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus mindestens zwei Keramikschichten und einer zwischen zwei Keramikschichten angeordneten Elektrodenschicht, bei dem die Elektrodenschicht Kupfer enthält.
2. Bauelement nach Anspruch 1,
das aus keramischen Grünfolien hergestellt ist, welche einen thermohydrolytisch abbaubaren Binder enthalten.
3. Bauelement nach Anspruch 2,
bei dem der Binder eine Polyurethandispersion ist.
4. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
bei dem die Dichte der Keramikschichten mindestens 96 % der theoretisch erreichbaren Dichte aufweist.
5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
bei dem die Keramikschichten Körner mit einer Korngröße zwischen 0,8 und 5 μm enthalten.
6. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
das mindestens 10 übereinander angeordnete Elektrodenschichten umfaßt.
7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
bei dem die Keramikschichten eine ferroelektrische Perowskitkeramik mit der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3 umfassen.
8. Bauelement nach Anspruch 7,
bei dem die Perowskit-Keramik vom PZT-Typ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ist.
9. Bauelement nach Anspruch 7 oder 8,

bei dem auf A-Plätzen der Keramik Kationen eingebaut sind und bei dem Kationen auf B-Plätzen durch geeignete andere Kationen oder Kombinationen von Kationen ersetzt sind.

- 5 10. Bauelement nach Anspruch 9,
bei dem auf A-Plätzen der Keramik zweiwertige Metallkationen M^{II} eingebaut sind.
11. Bauelement nach Anspruch 10,
10 bei dem die zweiwertigen Metallkationen M^{II} aus einer Gruppe von Elementen ausgewählt sind, die Barium, Strontium, Kalzium und Kupfer enthält.
12. Bauelement nach Anspruch 10,
15 bei dem auf A-Plätzen der Keramik partiell dreiwertige Metallkationen M^{III} eingebaut sind, die aus einer Gruppe von Elementen enthaltend Scandium, Yttrium, Wismut und Lanthan oder aus der Gruppe der Lanthaniden ausgewählt sind.
- 20 13. Bauelement nach Anspruch 10,
bei dem auf A-Plätzen der Keramik einwertige Kationen eingebaut sind.
14. Bauelement nach Anspruch 13,
25 bei dem die einwertigen Kationen ausgewählt sind aus einer Gruppe von Elementen, die Silber, Kupfer, Natrium und Kalium enthält.
15. Bauelement nach Anspruch 10 und 14,
30 bei dem Kombinationen von zweiwertigen Metallkationen M^{II} und einwertigen Kationen auf A-Plätzen der Keramik eingebaut sind.
16. Bauelement nach Anspruch 8,
35 bei dem zur partiellen Substituion der vierwertigen Kationen Zr und Ti auf den B - Plätzen der ferroelektrischen Perowskit - Keramik Kombinationen ein- und fünfwertiger Metallkationen

$M^I_{1/4}M^V_{3/4}$ mit $M^I = \text{Na, K}$ und $M^V = \text{Nb, Ta}$ oder zwei- und
 fünfwertiger Metallkationen $M^{II}_{1/3}M^V_{2/3}$ mit $M^{II} = \text{Mg, Zn, Ni, Co}$ und $M^V = \text{Nb, Ta}$ oder drei- und fünfwertiger Metallka-
 tionen $M^{III}_{1/2}M^V_{2/3}$ mit $M^{III} = \text{Fe, In, Sc,}$ schwerere Lanthaniden - Elemente und $M^V = \text{Nb, Ta}$ oder Kombinationen
 $M^{III}_{2/3}M^{VI}_{1/3}$ mit $M^{III} = \text{Fe, In, Sc,}$ schwerere Lanthaniden -
 Elemente und $M^{VI} = \text{W}$ oder $M^{II}_{1/2}M^{VI}_{1/2}$ mit $M^{II} = \text{Mg, Co, Ni}$
 und $M^{VI} = \text{W}$ eingesetzt sind.

- 10 17. Bauelement nach Anspruch 9,
 bei dem die Zusammensetzung der allgemeinen Formel
 $\text{Pb}_{1-x-y}\text{SE}_x\text{Cu}_y\text{V}'''_{x/2}(\text{Zr}_{0,54-z}\text{Ti}_{0,46+z})\text{O}_3$ entspricht mit $0,01 < x < 0,05$ und $-0,15 < z < +0,15$ sowie $0 < y < 0,06$, wobei SE
 ein Seltenerdmetall und V eine Vakanz ist, und wobei ein PbO
 15 - Überschuß von 1 bis maximal 5 mol-% eingestellt ist.

18. Bauelement nach einem der Ansprüche 9 bis 16,
 bei dem die Keramik einen Zusatz an CuO enthält.

- 20 19. Verfahren zur Herstellung eines Bauelements nach einem
 der Ansprüche 1 bis 18 mit folgenden Schritten:
 a) Herstellen eines Stapels von einen Binder enthaltenden ke-
 ramischen Grünfolien und Elektrodenschichten durch Stapeln
 und anschließendes Laminieren der Grünfolien beziehungsweise
 25 Elektrodenschichten
 b) Entbindern des Stapels in einer Atmosphäre, die Inertgas
 und Sauerstoff enthält, wobei der Sauerstoffgehalt durch Zu-
 dosieren einer geeigneten Menge Wasserstoffgas oder durch
 Getterung so reduziert wird, daß die Elektrodenschichten
 30 nicht beschädigt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 19,
 wobei die Entbinderung bei einer Temperatur zwischen 150 und
 600°C erfolgt.

- 35 21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20,

wobei die für das Entbindern verwendete Atmosphäre Wasserstoffgas mit einem Partialdruck > 200 mbar aufweist.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21,
- 5 wobei der Schichtstapel nach der Entbinderung bei einer Temperatur, die kleiner ist als der Schmelzpunkt von Kupfer gesintert wird, wobei für die Sinterung eine Atmosphäre verwendet wird, die Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf enthält, und wobei der Sauerstoffpartialdruck durch eine geeignete Wasserstoffgaskonzentration so eingestellt ist, daß der
- 10 Gleichgewichtspartialdruck des Gleichgewichts $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ nicht überschritten wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22,
- 15 wobei eine Maximaltemperatur für eine Dauer zwischen 2 und 12 Stunden gehalten wird.

FIG 1

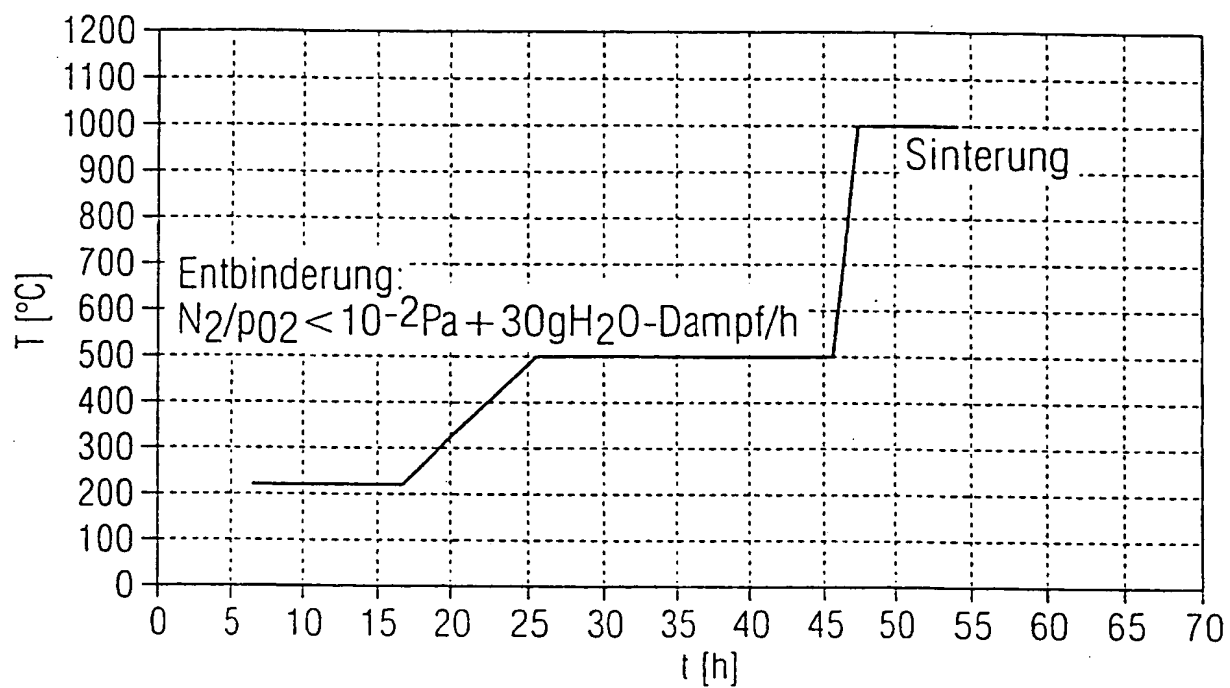
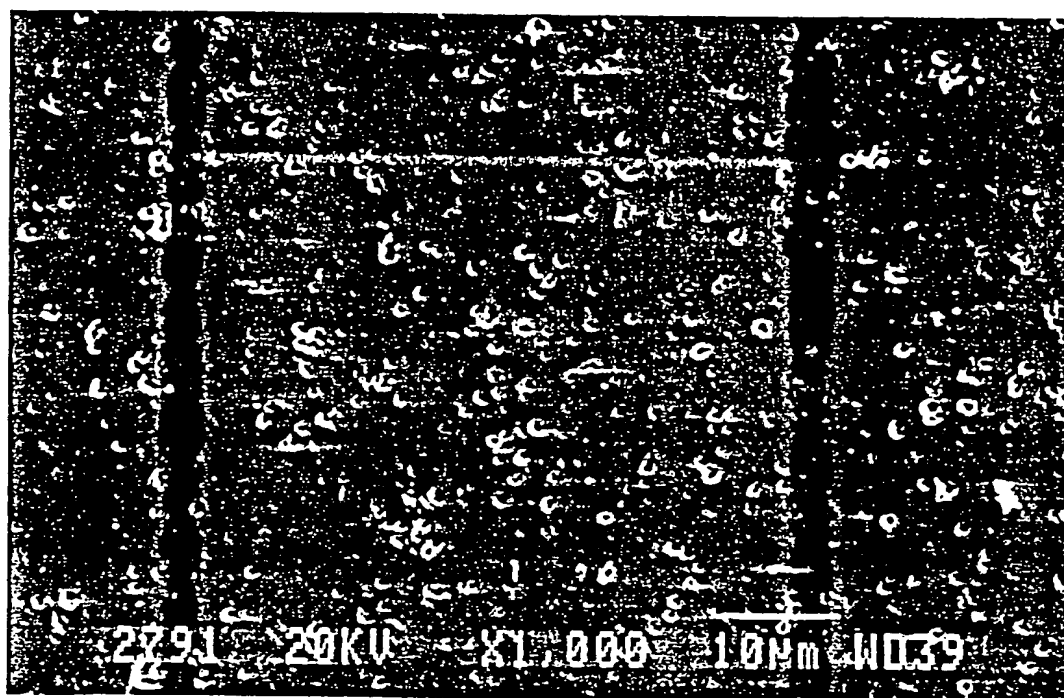
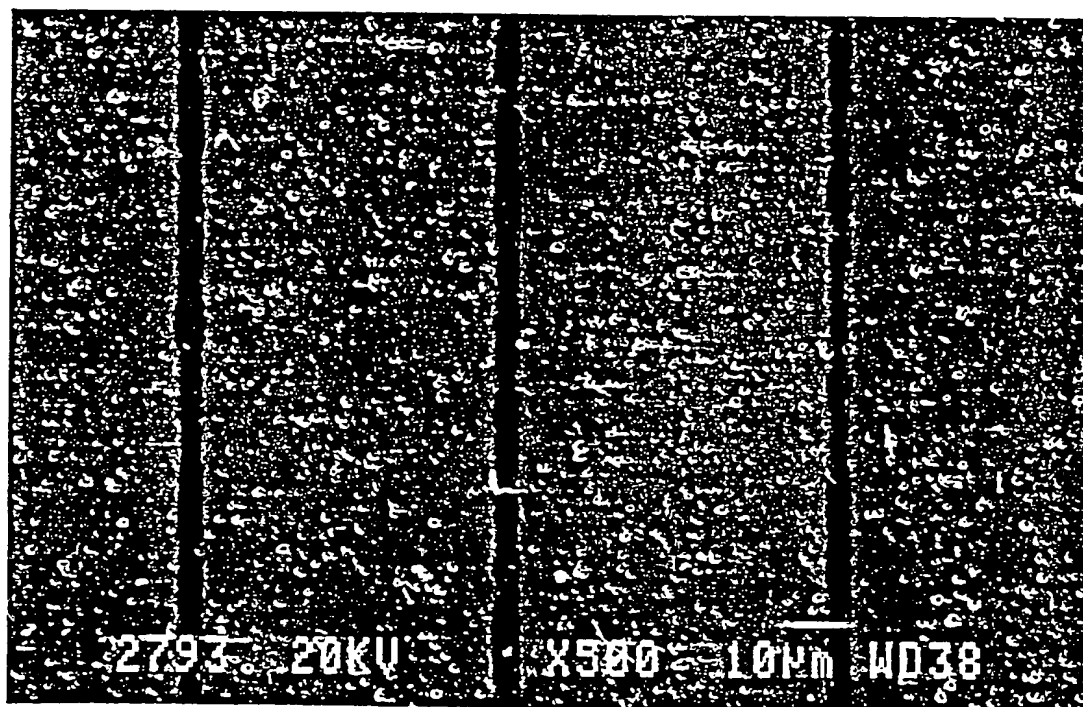


FIG 2



3/5

FIG 3

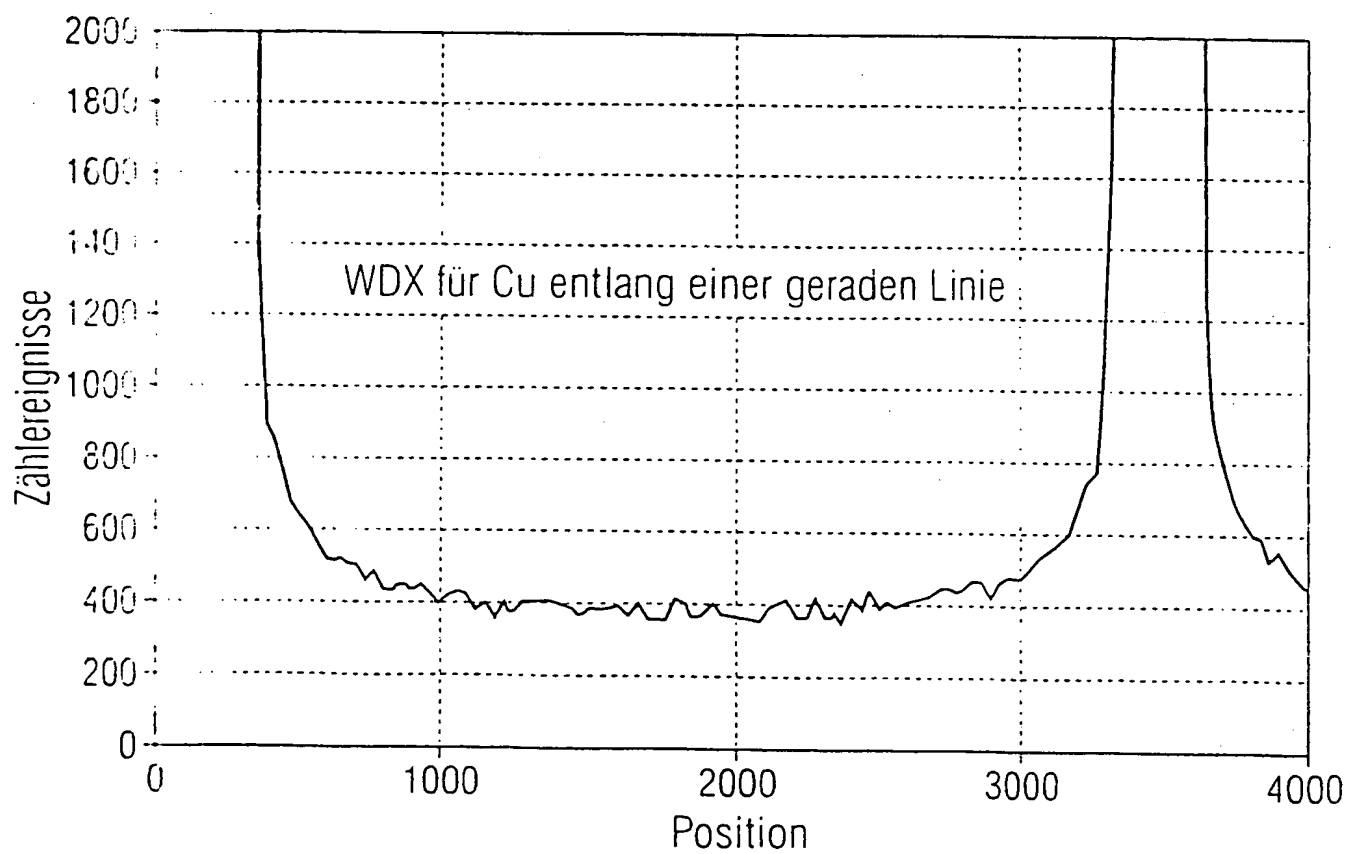
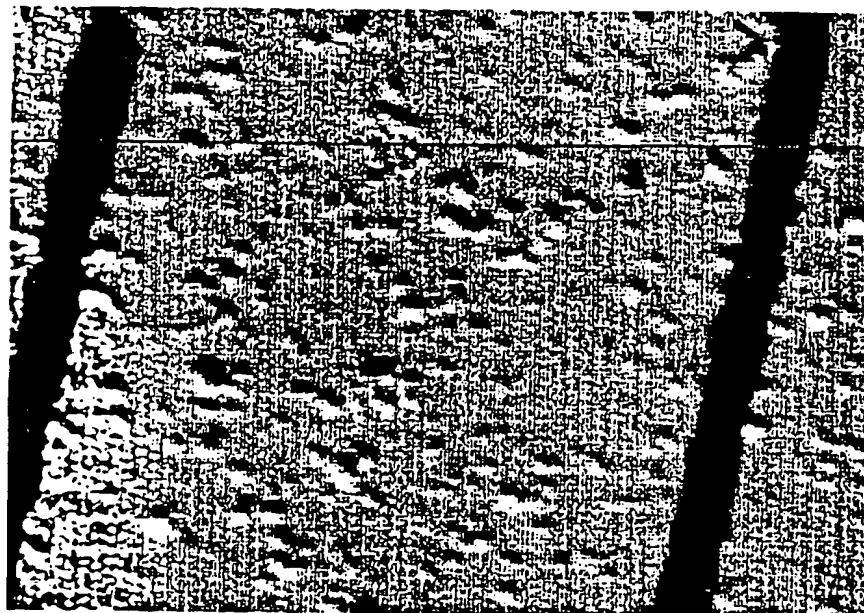


FIG 4

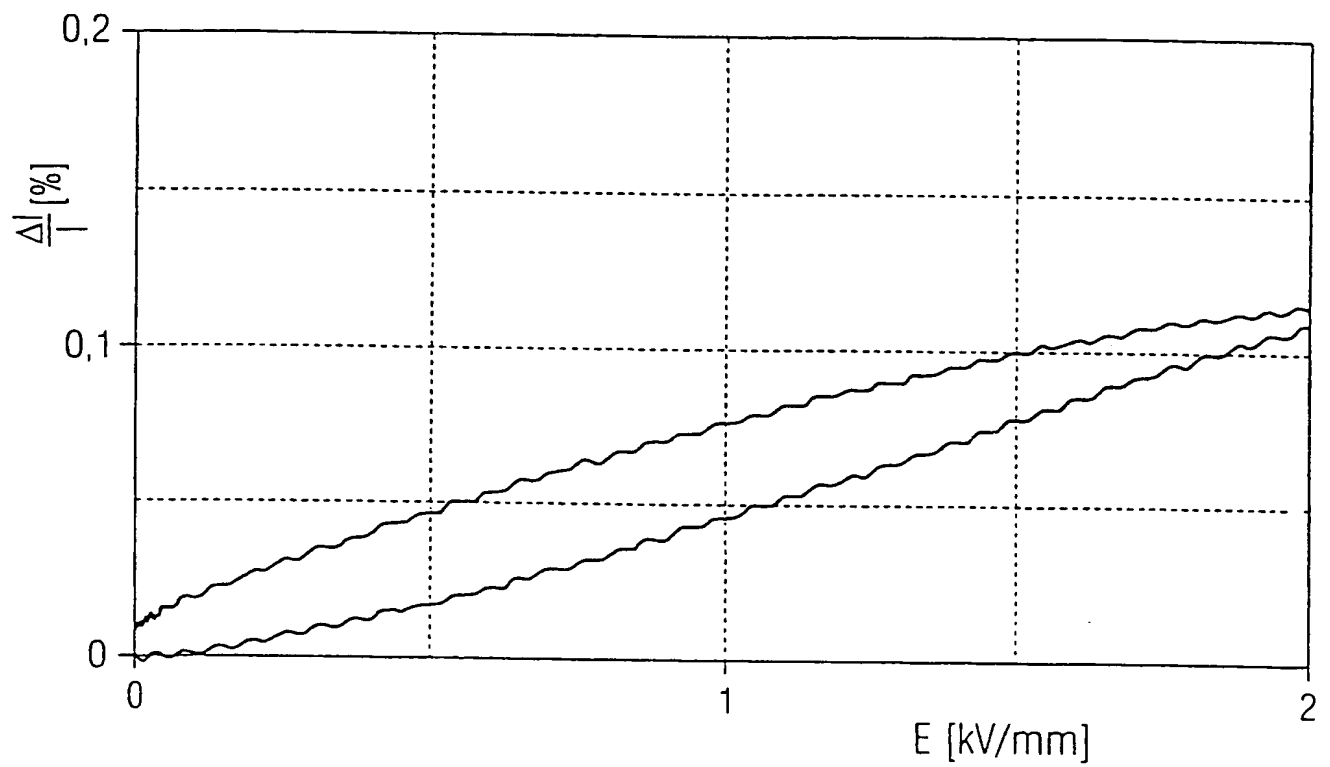
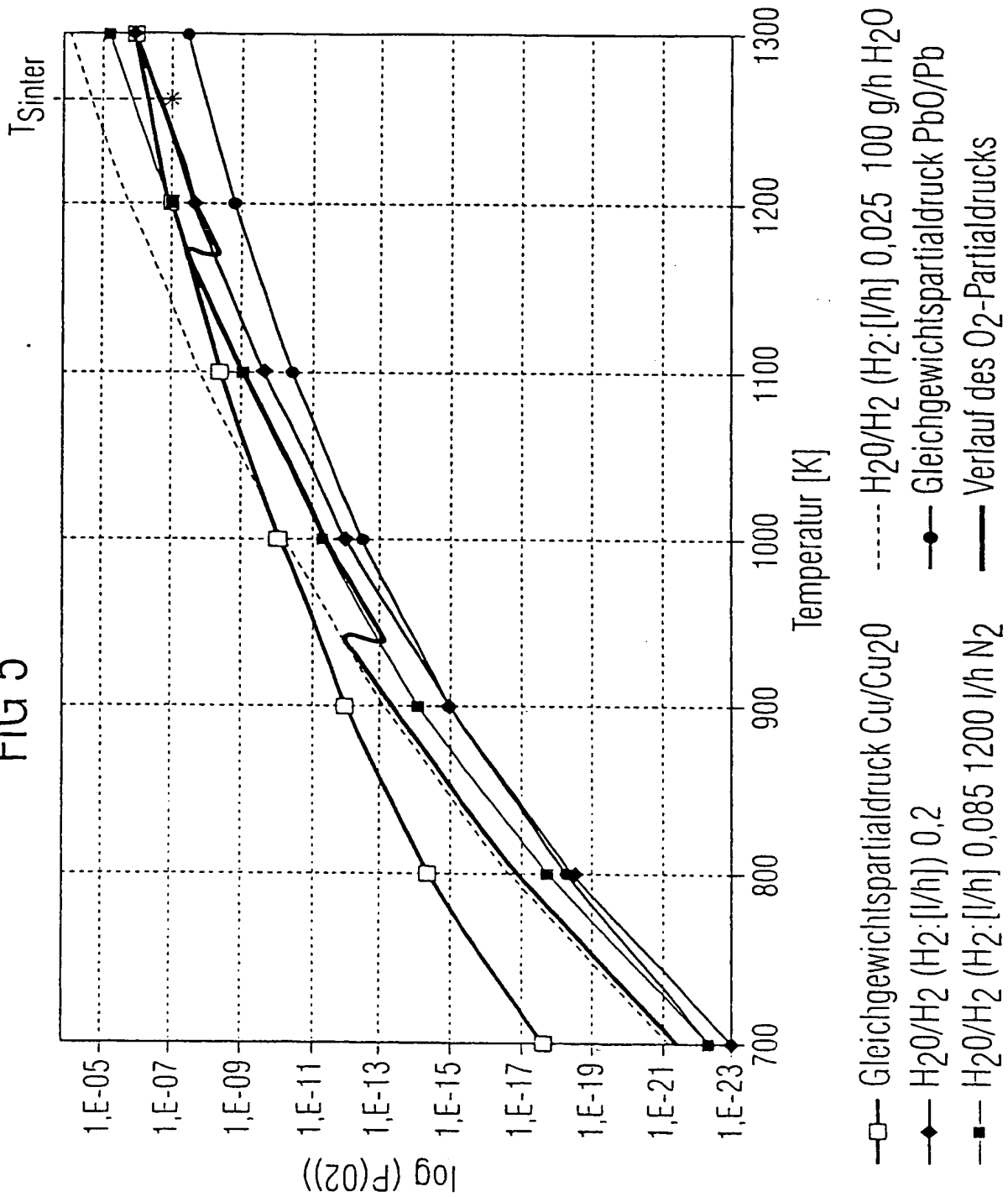


FIG 5



THIS PAGE BLANK (USFC)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

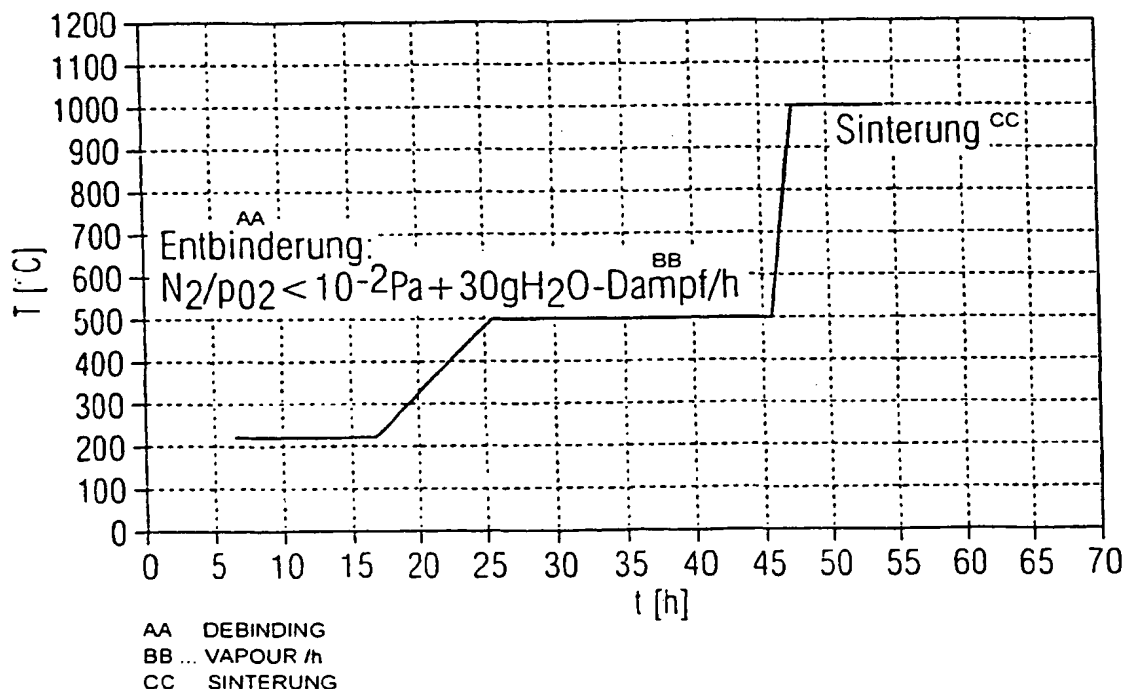
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/45138 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L 41/083, 41/047, 41/24 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FELTZ, Adalbert [DE/AT]; Burgeggerstrasse 50, A-8530 Deutschlandsberg (AT); GANSBERGER, Sigrid [AT/AT]; Eisteichgasse 29 a, A-8010 Graz (AT); FLORIAN, Heinz [AT/AT]; Klunkerberg 79, A-8524 Bad Gams (AT); KASTL, Harald [AT/AT]; Bad Gams 83, A-8524 Bad Gams (AT).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/04484 (74) Anwalt: EPPING HERMANN & FISCHER; Postfach 12 10 26, D-80034 München (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Dezember 2000 (15.12.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 60 849,0 16. Dezember 1999 (16.12.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EPCOS AG [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 53, D 81541 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PIEZOELECTRIC COMPONENT

(54) Bezeichnung: PIEZOLEKTRISCHES BAUELEMENT



(57) Abstract: The invention relates to a piezoelectric component and to a method for the production thereof. The inventive piezoelectric component is a multilayered component with electrode layers containing copper on the inside thereof. The use of copper in the electrode layers is enabled by means of a binder removal process that is carried out using inert gas and water vapour.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/45138 A3



NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen**

Recherchenberichts:

14. März 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Piezoelektrisches Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung. Die Erfindung betrifft ein piezoelektrisches Vielschicht-Bauelement, dessen Innen Elektroden-schichten Kupfer enthalten. Die Verwendung von Kupfer in den Elektroden-schichten wird ermöglicht durch einen Enthinderungsprozeß, der mittels Inertgas und Wasserdampf durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No

PCT/DE 00/04484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L41/083 H01L41/047 H01L41/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 165 (E-1343), 30 March 1993 (1993-03-30) & JP 04 324687 A (ONODA CEMENT CO LTD), 13 November 1992 (1992-11-13) | 1,2,7,8 |
| Y | abstract - & JP 04 324687 A (ONODA CEMENT CO LTD) 13 November 1992 (1992-11-13) | 19,20,22 |
| Y | HIRAKATA K ET AL: "Multilayer capacitors with copper inner electrodes" FERROELECTRICS, vol. 133, no. 1-4, 1992, pages 139-144, XP001010835 ISSN: 0015-0193 the whole document | 19,20,22 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2001

Date of mailing of the international search report

25/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651, epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Köpf, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/DE 00/04484

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 478 (E-1274), 5 October 1992 (1992-10-05) & JP 04 171990 A (TOTO LTD; NAGATA KUNIHIRO), 19 June 1992 (1992-06-19) | 1,7-11, 16 |
| A | abstract -& JP 04 171990 A (TOTO LTD; NAGATA KUNIHIRO) 19 June 1992 (1992-06-19) the whole document | 19 |
| X | --- NAGATA K: "Properties of piezoelectric ceramics sintered in reducing atmosphere" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PART 1 (REGULAR PAPERS & SHORT NOTES), vol. 30, no. 9B, September 1991 (1991-09), pages 2224-2227, XP000269860 ISSN: 0021-4922 page 2224 | 1,2, 7-11,16 |
| X | --- US 4 755 493 A (TAKEUCHI YUKIHISA ET AL) 5 July 1988 (1988-07-05) | 1,2,6,7 |
| A | the whole document | 8-11,16, 19,22 |
| A | --- US 5 433 917 A (SRIVASTAVA ASHVIN ET AL) 18 July 1995 (1995-07-18) column 1, line 14 - line 50 column 3, line 14 -column 5, line 28 | 1,7-12, 17,18 |
| A | --- DE 199 16 380 A (MURATA MANUFACTURING CO LTD) 14 October 1999 (1999-10-14) page 2, line 68 -page 3, line 34; examples 3,4 | 1,7-12, 17,18 |
| A | --- US 5 648 012 A (HIGASHIBEPPU MAKOTO ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) cited in the application column 1, line 19 -column 4, line 6 | 7-16 |
| A | --- US 4 353 958 A (KITA KATSUHIKO ET AL) 12 October 1982 (1982-10-12) abstract | 3 |
| E | --- WO 01 24287 A (ROBERT BOSCH GMBH) 5 April 2001 (2001-04-05) page 3 -page 6 | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/04484

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| JP 04324687 | A | 13-11-1992 | NONE | |
| JP 04171990 | A | 19-06-1992 | NONE | |
| US 4755493 | A | 05-07-1988 | JP 1782866 C JP 4075183 B JP 62087456 A | 31-08-1993 30-11-1992 21-04-1987 |
| US 5433917 | A | 18-07-1995 | NONE | |
| DE 19916380 | A | 14-10-1999 | JP 11292625 A CN 1237799 A US 6080328 A | 26-10-1999 08-12-1999 27-06-2000 |
| US 5648012 | A | 15-07-1997 | JP 9124367 A JP 9157006 A FI 956170 A JP 8239269 A SE 512421 C SE 9504568 A | 13-05-1997 17-06-1997 23-06-1996 17-09-1996 13-03-2000 23-06-1996 |
| US 4353958 | A | 12-10-1982 | JP 1189547 C JP 55113665 A JP 58017143 B DE 3005057 A GB 2050344 A,B | 13-02-1984 02-09-1980 05-04-1983 04-09-1980 07-01-1981 |
| WO 0124287 | A | 05-04-2001 | DE 19946834 A | 03-05-2001 |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/04484

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01L41/083 H01L41/047 H01L41/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 165 (E-1343), 30. März 1993 (1993-03-30) & JP 04 324687 A (ONODA CEMENT CO LTD), 13. November 1992 (1992-11-13) | 1,2,7,8 |
| Y | Zusammenfassung -& JP 04 324687 A (ONODA CEMENT CO LTD) 13. November 1992 (1992-11-13) | 19,20,22 |
| Y | HIRAKATA K ET AL: "Multilayer capacitors with copper inner electrodes" FERROELECTRICS, Bd. 133, Nr. 1-4, 1992, Seiten 139-144, XP001010835 ISSN: 0015-0193 das ganze Dokument | 19,20,22 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Köpf, C

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

In. tionales Aktenzeichen

PCT/DE 00/04484

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 478 (E-1274), 5. Oktober 1992 (1992-10-05) & JP 04 171990 A (TOTO LTD; NAGATA KUNIHIO), 19. Juni 1992 (1992-06-19) | 1,7-11, 16 |
| A | Zusammenfassung -& JP 04 171990 A (TOTO LTD; NAGATA KUNIHIO) 19. Juni 1992 (1992-06-19) das ganze Dokument | 19 |
| X | NAGATA K: "Properties of piezoelectric ceramics sintered in reducing atmosphere" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PART 1 (REGULAR PAPERS & SHORT NOTES), Bd. 30, Nr. 9B, September 1991 (1991-09), Seiten 2224-2227, XP000269860 ISSN: 0021-4922 Seite 2224 | 1,2, 7-11,16 |
| X | US 4 755 493 A (TAKEUCHI YUKIHISA ET AL) 5. Juli 1988 (1988-07-05) | 1,2,6,7 |
| A | das ganze Dokument | 8-11,16, 19,22 |
| A | US 5 433 917 A (SRIVASTAVA ASHVIN ET AL) 18. Juli 1995 (1995-07-18) Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 50 Spalte 3, Zeile 14 -Spalte 5, Zeile 28 | 1,7-12, 17,18 |
| A | DE 199 16 380 A (MURATA MANUFACTURING CO LTD) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) Seite 2, Zeile 68 -Seite 3, Zeile 34; Beispiele 3,4 | 1,7-12, 17,18 |
| A | US 5 648 012 A (HIGASHIBEPPU MAKOTO ET AL) 15. Juli 1997 (1997-07-15) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 19 -Spalte 4, Zeile 6 | 7-16 |
| A | US 4 353 958 A (KITA KATSUHIKO ET AL) 12. Oktober 1982 (1982-10-12) Zusammenfassung | 3 |
| E | WO 01 24287 A (ROBERT BOSCH GMBH) 5. April 2001 (2001-04-05) Seite 3 -Seite 6 | 1 |

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. Aktenzeichen

PCT/DE 00/04484

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| JP 04324687 A | 13-11-1992 | KEINE | |
| JP 04171990 A | 19-06-1992 | KEINE | |
| US 4755493 A | 05-07-1988 | JP 1782866 C | 31-08-1993 |
| | | JP 4075183 B | 30-11-1992 |
| | | JP 62087456 A | 21-04-1987 |
| US 5433917 A | 18-07-1995 | KEINE | |
| DE 19916380 A | 14-10-1999 | JP 11292625 A | 26-10-1999 |
| | | CN 1237799 A | 08-12-1999 |
| | | US 6080328 A | 27-06-2000 |
| US 5648012 A | 15-07-1997 | JP 9124367 A | 13-05-1997 |
| | | JP 9157006 A | 17-06-1997 |
| | | FI 956170 A | 23-06-1996 |
| | | JP 8239269 A | 17-09-1996 |
| | | SE 512421 C | 13-03-2000 |
| | | SE 9504568 A | 23-06-1996 |
| US 4353958 A | 12-10-1982 | JP 1189547 C | 13-02-1984 |
| | | JP 55113665 A | 02-09-1980 |
| | | JP 58017143 B | 05-04-1983 |
| | | DE 3005057 A | 04-09-1980 |
| | | GB 2050344 A,B | 07-01-1981 |
| WO 0124287 A | 05-04-2001 | DE 19946834 A | 03-05-2001 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspic)